

AUSTENITE TYPE HEAT RESISTANT AND OXIDATION RESISTANT CAST ALLOY FORMING A Al_2O_3 FILM ON SURFACE THEREOF

A 1-11

Patent Number: JP57039159
Publication date: 1982-03-04
Inventor(s): ZAIZEN TAKASHI; others: 03
Applicant(s):: NIPPON STEEL CORP; others:
Requested Patent: JP57039159
Application JP19800113730 19800819
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C38/40
EC Classification:
EC Classification:
Equivalents: JP1269802C, JP59040219B

Abstract

PURPOSE: To enhance oxidation resistance and alkali molten salt corrosion resistance of the titled alloy at a high temp. obtained from a specific composition containing C, Si, Mn, Ni, Cr, A and one or more of rare earth elements and comprising the remainder of Fe.

CONSTITUTION: This austenite type acid heat resistant cast alloy forming a stable Al_2O_3 film on a surface thereof has a following composition in the wt%. That is, it has a composition containing 0.2-0.7% C, 3.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 10.0-40.0% Ni Cr, 4.5-9.0% A, 0.02-2.0% one or more of rare earth elements and, according to necessity, one or more of an element selected from a group comprising (a) Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, (b) Mo, W, (c) Co in a total amount respectively, [0.02-3.0% (a), 0.2-5.0% (b), 0.2-10.0% (c)] and mainly comprising the remainder Fe.

29632

<p>29632 E/15 M27 SHIN-19.08.80 SHIN HOKOKU SEITEISU KK (YAWA) 19.08.80-JP-113730 (04.03.82) C22c-38/40 Oxidn. and heat resistant austenitic alloy - having aluminium oxide surfac. is of carbon, silicon, manganese, nickel, chromium, aluminium, iron, rare earth metal etc.</p>	<p>M(27-AA, 27-AA4, 27-A4C, 27-A4N) 198</p>
<p>19.08.80 as 113730 (32B2) An austenitic alloy having an Al oxide film on its surface comprises C 0.2-0.7%, Si up to 3.0%, Mn up to 2.0%, Ni 10.0-40.0%, Cr 11.0-32.0%, Al 4.5-9.0%, one or more rare earth elements 0.02- 2.0% and the balance being mainly Fe. The alloy may contain one or more metals 0.02-3.0% in total of Ti, Zr, Hf, V, Nb, and Ta, one or more metals 0.2-5.0% in total of Mo, and W, and/or Co 0.2- 10.0%. The alloy is useful as a cast article to be used at a high temp. e.g. for a high temp. furnace, heat exchanger, turbine etc. Owing to the addn. of 4.5% or more Al, a stable uniform Al₂O₃ film is formed on the surface of the cast article, instead of a Cr₂O₃ film. The Al oxide film is further stabilised by the addn. of Y, Ce, La etc. The Al oxide is effective in resistance to oxidn. corrosion and heat (6pp)</p>	<p>too much Cr</p>
<p>Full Patentees: Nippon Steel Corp.; Shin Hokuoku Seitetsu KK.</p>	

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-39159

① Int. Cl.³
C 22 C 38/40

識別記号

庁内整理番号
7325-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月4日

CBA

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱鑄造合金

① 特 願 昭55-113730

② 出 願 昭55(1980)8月19日

⑦ 発 明 者 財前孝
東京都杉並区西荻北 4-37-12
-501⑧ 発 明 者 山根昭三
小平市美園町342-20⑦ 発 明 者 乙黒靖男
町田市玉川学園 3-12-25⑦ 発 明 者 山中幹雄
大和市中央林間 3-26-11⑩ 出 願 人 新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町 2 丁目 6
番 3 号⑪ 出 願 人 新報国製鉄株式会社
川越市新宿町五丁目13番地 1

⑫ 代 理 人 弁理士 井上雅生

明 細 書

1. 発明の名称

表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱鑄造合金

2. 特許請求の範囲

(1) 0.02~0.7%、Si 3.0%以下、Mn 2.0%以下、Ni 10.0~40.0%、Cr 11.0~32.0%、Al 4.5~9.0%、および希土類元素の1種又は2種以上0.02~2.0%を含み、残部が主としてFeよりなることを特徴とする表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱鑄造合金。

(2) 0.02~0.7%、Si 3.0%以下、Mn 2.0%以下、Ni 10.0~40.0%、Cr 11.0~32.0%、Al 4.5~9.0%、希土類元素の1種又は2種以上0.02~2.0%、および(a) Ti、Zr、Hf、V、Nb および Ta、(b) Mo および W、ならびに(c) ① からなる群から選ばれた元素の1種又は2種以上を含み、(ただし、それぞれ合計で(a)は0.02~3.0%、(b)は0.2~5.0%、(c)は0.2~10.0

%)の各範囲内の量とする。)、残部が主としてFeよりなることを特徴とする表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱鑄造合金。

2. 発明の詳細な説明

本発明は、鑄造合金にかかわる発明であり、さらに詳しくは、強固で薄い Al_2O_3 を主体とする表面皮膜を形成させることにより、特に高温において、耐酸化性および耐腐食性にすぐれた耐熱鑄造合金に関するものである。従来、耐熱性を有する耐熱鑄造合金やステンレス鋼は、Crを多量に含有し、高温酸化性雰囲気中で、Crの選択酸化により、 Cr_2O_3 の皮膜を表面に形成させることによって内部を保護していた。しかしながら高温での Cr_2O_3 の保護性は充分でなく、特に1150°C以上の高温では、 Cr_2O_3 が CrO_3 になって蒸発し皮膜の保護性が損われるため、使用中に内部酸化や窒化が起るほか、断続加熱で酸化皮膜がスケーリングを生じて、金属表面が新たに露出して再度酸化されるため重量減少を示して、やせ細ってゆく。さらに、最近エネルギーシステ

ムに用いられるようになったアルカリ溶融塩による高温腐食に対しても Cr_2O_3 皮膜は弱いという諸欠点があった。

そこで、本発明者は、鋳造性のすぐれた新しい耐酸化性、耐腐食性にすぐれた耐熱鋳造合金を得るため、このような Cr の酸化皮膜の保護性の不充分に着目して種々研究を行った結果、本発明者等が先に圧延材について、開示した（特願昭50-129312号）発明と同様に、オーステナイト系鋳造合金においても、 Al を4.5%以上添加した場合に、はじめて高温酸化性雰囲気中で、 Cr_2O_3 の代わりに均一な Al_2O_3 表面皮膜を生じること、および単に $Fe-Ni-Cr$ 系鋳造合金に対して4.5%以上の Al を添加しただけでは生成した Al_2O_3 皮膜は不安定で高温使用中に容易に破壊され、長期使用に耐えられないことを知見した。ここにおいてさらに研究の結果、 Al を4.5%以上、 Cr を11.0%以上含有させたいえ、 Y 、 Co 、 La などの希土類元素を含有させることにより、 Al_2O_3 皮膜が安定化し、長期の使用に対しても Al_2O_3 皮膜が破壊さ

れることなく、そのすぐれた高温における耐酸化性、耐腐食性および耐熱性等を長期にわたって発揮できること、および Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W ならびに Co とからなる群より選ばれた元素を含有させることにより、さらに高温強度を高めることのできることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明合金の第1のものは、

Cr	0.2~0.7%
Si	3.0%以下
Mn	2.0%以下
Ni	10.0~40.0%
Cr	11.0~32.0%
Al	4.5~7.0%

を含み、かつ Y 、 Co 、 La などの希土類元素のいずれか1種又は2種以上0.02~2.0%を含むもので、残部は主として Fe からなり、さらに本発明合金の第2のものは、上記第1のものに、(a)1種又は2種以上の合計が0.02~3.0%の Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、(b)1種又は2種以上の合計

が0.2~5.0%の Mo 、 W 、(c)0.2~10.0%の Co の、(a)、(b)、(c)のうち、いずれか1種又は2種以上を添加したものである。

なお、本明細書における合金組成の%はいずれも重量%をさすものである。また、本発明合金はオーステナイト相を主組織とするが、若干のデルタフェライト相や炭化クロム相が析出することがある。

以下、上記合金の各元素の添加理由と組成範囲の限定理由を述べ、本発明の内容について説明する。

Cr はオーステナイト生成元素であり、高温強度を高めるが、0.7%を超えると靱性、延性が低くなり、熱応力などに対する耐割れ性が低下するので好ましくない。一方、鋳造合金として、高温強度の確保と良好な湯流れ性を確保するために、0.2%以上必要である。

Si は耐浸炭性、耐酸化性を向上させるが、本発明の場合は、 Al_2O_3 皮膜によってもこれらが向上するので、3.0%以下で充分である。また、3.0%

を超えると、 Al_2O_3 皮膜の形成がかえって不安定となり好ましくない。

Mn は、オーステナイト生成元素であるが、これらの含有量が多量に過ぎると、材料の耐酸化性を劣化させるので、その上限を2.0%とした。

Ni は本発明合金の主組織をオーステナイト相にするための基本的な元素であり、また高温強度を維持するためにも必要である。そしてフェライト生成元素の Cr と Al とが、本発明合金の下限值である場合にも10.0%以上の Ni の添加を必要とするので、10.0%を下限とした。また、 Cr と Al が多い場合にも40.0%で充分で、しかもあまり多量の Ni を添加すると高価になるため、40.0%を上限とした。

Cr は Al_2O_3 皮膜の形成と安定化に不可欠であり、 Al_2O_3 皮膜にクラックが生じた場合には、その間生成した Cr_2O_3 によって一時的に耐酸化性を維持することができる。このため少なくとも11.0%以上必要であるが、32.0%を超えると σ 相を形成しやすくなる等の弊害があり好ましくない。

Alは本発明合金の最大の特徴である均一な Al_2O_3 皮膜を生じさせるために4.5%以上添加する必要がある。しかしながら、9.0%を超えると材料の靱性、湯流れおよび表面肌が劣化するので好ましくない。

Y、Ce、Laなどの希土類元素は、 Al_2O_3 皮膜の形成と安定化をはかり、耐酸化性を強化するため0.02%以上必要である。しかし2.0%を超えると、高温での靱性ならびに耐熱疲労性がかえって悪化するので好ましくない。

Ti、Zr、Hf、V、Nb、およびTaは Al_2O_3 の形成と安定化をはかり、耐酸化性を強化するほか、微細な炭化物を析出して高温強度を高めるためには、1種又は2種以上の合計で、0.02%以上を添加することが有効である。しかし3.0%を超えると、材料を脆化させるので好ましくない。

Mo、WおよびCoも、それぞれ材料の高温強度を高めるため、MoとWのいずれか1種もしくは2種の合計で0.2%以上、又はCoでは0.2%の添加が有効であるが、いずれも高価な金属であるう

え、MoとWの場合は、あまり多量の添加は材料の靱性と延性をそこなうので、それぞれの上限をMoとWでは、1種又は2種の合計で5.0%およびCoでは10.0%とした。

なお、残部はFeおよび不可避不純物であるが、その他、Al 4.5%以上で、有効な Al_2O_3 皮膜を形成する範囲で一般にオーステナイト系耐熱鋼に添加されるCu、Ba、Ca等の諸元素を添加することもできる。

以上に各元素の添加理由と組成範囲の限定理由を述べたが、本発明合金は、大気又は真空での溶解により、所定の成分調整を終えた後、通常の鋳造法や遠心鋳造法などにより、ブロック、板、棒、管その他各種の形状のものを作り得る。

また、本発明合金は、高温酸化性雰囲気中で Al_2O_3 を主体とする強固な皮膜を形成させることによってすぐれた耐高温酸化性と耐高温腐食性を発揮するものであるが、一般の使用条件は必ずしも Al_2O_3 皮膜の形成に好適なものばかりとは限らない。したがって、本発明合金は、使用に先立っ

て、大気中、又は、空気中の酸素含有量以上の酸素を含む雰囲気中で、1000°C以上で、1時間以上熱処理をして、あらかじめ Al_2O_3 を主体とする強固な酸化皮膜を形成させておくことが望ましい。さらに、この際に、 Al_2O_3 皮膜の形成をより安定かつ均一にするための補助手段として、Cr、Feの初期酸化を抑止し、マトリックス中のAlが表面層へ拡散する時間的余裕を与える酸化抑止剤、たとえばAl粉を主成分とするアルミペイントを本発明合金に塗布してから熱処理することも有効である。

以上詳述したごとく、本発明合金は、表面に Al_2O_3 を生成し、この Al_2O_3 皮膜は Cr_2O_3 皮膜のように高温で変質して蒸発することもなく、窒素や酸素の侵入に対してきわめてすぐれた保護性を有するため、内部窒化や酸化を生じ難い。また断続加熱に対しても、 Al_2O_3 皮膜はオーステナイト系耐熱合金に不可避であったスポーリングを生じ難く、マトリックスの酸化損耗を防止する。そして、複雑形状の加工品、高温強度を要する鋳造品に用いてすぐれた効果を発揮する。

さらに、 Al_2O_3 皮膜はアルカリ、特に Na_2CO_3 に対してすぐれた耐腐食性を示す。 Na_2CO_3 溶融塩は、近年原子力、石炭転換、MHD発電、燃料電池、蓄熱システム、太陽熱、化学工業などに広く利用されるようになってきたが、従来の Cr_2O_3 皮膜を形成する耐熱合金はいずれも Na_2CO_3 によって激しい高温腐食を生じてこれらの装置設計のネックになっている。しかるに本発明合金は、下記の実施例で述べるように Na_2CO_3 環境に対してもすぐれた耐高温腐食性を示すので、原子力関係部品、石炭転換装置部品、MHD発電、燃料電池、蓄熱装置容器などに用いてすぐれた効果を発揮する。

本発明合金はその他、熱処理炉、加熱炉、焼成炉のレンガ受金物など高温反応装置、熱交換器、炉内運搬具、タービンあるいはこれらの部品など多数の用途がある。

以下、実施例により、本発明の内容を説明する。

実施例 1

第1表のA～Hに示す各組成（残部はFe）の本発明合金を用いて100kgの大気溶解を行い、丸棒

(直径25mm)、角棒(断面が一辺50mmの四角形)、平板(厚さ7mm)にそれぞれ鋳込んだ。各合金はいずれも多量のAlを含むにも拘らず、湯流れおよび鋳肌はいずれも良好であった。

このうち各合金の丸棒を直径22mm、長さ200mmに旋削し、日本瓦焼成時の瓦のたおれを防止するためのピンに使用した。

比較材として、第1表に示す組成のSUH310、インコロイ800、SCH13、SCH22を材料として同一形状のピンをつくり、同時に使用した。

瓦はピンと共に最高炉温1100～1200℃の炉の中で焼成される。1回の焼成に約1昼夜を要して、その後、ピンは瓦と共に炉外へ一旦引き出される。このような条件下でピンとして6ヶ月間繰返し使用された後、第2表に示すごとく各試料の状況が観察された。第2表が示すように、比較材は、変形(SCH22はなし)、損耗著しく、これに対し本発明合金は、変形、損耗が殆んどなく、損耗を示したもののでもその量は僅かであつた。

第1表 供試材の化学組成 (wt%)

試料名	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Y	Co	La	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	W	Co
比較材	SUH310	0.11	0.93	1.55	20.0	25.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	インコロイ800	0.06	0.57	1.23	31.7	20.2	0.30	—	—	0.52	—	—	—	—	—	—	—	—
	SCH13	0.32	0.98	0.82	12.4	25.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SCH22	0.41	1.03	0.97	20.3	25.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明の示	A	0.33	0.98	1.06	29.1	17.4	5.56	—	0.08	0.0042	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	0.58	1.20	0.97	31.7	20.6	6.39	1.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	0.27	0.54	1.53	28.3	24.3	4.92	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—
本発明の示	D	0.62	1.13	0.55	20.5	19.4	5.21	0.04	0.05	—	0.32	0.33	—	—	—	—	—	—
	E	0.65	1.08	0.53	37.2	15.3	6.87	0.08	—	—	—	—	1.33	—	—	—	—	—
	F	0.41	0.92	0.96	33.8	24.0	5.03	—	—	—	0.62	—	—	0.22	0.31	—	—	—
	G	0.40	2.26	0.92	12.7	13.7	5.24	—	0.08	0.02	—	0.33	—	—	—	—	—	8.12
	H	0.34	1.15	0.97	33.6	17.3	5.82	—	0.08	0.01	0.52	—	—	—	—	5.03	—	—
	I	0.44	1.06	1.02	37.2	15.8	8.10	1.02	—	—	—	—	—	—	0.42	—	—	4.11
	J	0.42	0.98	1.01	29.8	19.2	6.03	—	0.08	0.02	0.46	—	—	—	—	—	—	—
	K	0.40	1.06	0.92	30.6	20.8	5.53	—	0.09	0.03	—	0.32	—	—	0.20	—	—	—
	L	0.41	1.02	1.06	38.7	30.3	5.42	0.08	—	—	—	—	—	—	1.04	—	2.10	—

第 2 表

試料名	変形	使用後の直径mm
比較材	SUH310	変形激しく、2ヶ月で使 用不能となる。
	インコイ800	
	SOH 13	
本発明合金	SOH 22	15 ~ 18
	A	変形なし
	B	22
	C	20 ~ 22
	D	21 ~ 22
	E	22
	F	21 ~ 22
	G	19 ~ 21
	H	22
	I	"
	J	"
	K	21 ~ 22
	L	"

実施例 2

実施例1で製造された本発明合金A~Hの平板から、厚さ2mm、縦20mm、横30mmの試験片を機械加工により採取し、これを同一形状の比較材と共に燃焼雰囲気中で断続加熱テストを行った。燃焼雰囲気には、ガソリンエンジンの排気ガスと空気の混合ガス（混合体積比2：1）を用いた。1200℃に保たれた電気炉の炉芯管中に各試料を装入し、炉芯管に混合ガスを30分間流した。その後試料を取り出し30分間空冷した。これを1サイクルとして、4000サイクル繰り返し試料の重量変化を測定し、その結果を第3表に示した。結果が示すように、比較材はいずれも激しい酸化損耗を示したのに対し、本発明合金は、 Al_2O_3 皮膜が形成されているための僅かな重量増または部分的な酸化の進行による極く僅かな重量減少を示すのみであった。

第 3 表

試料名		重量変化 (mg/cm ²)
比較材	SUH 310	- 672.0
	インコイ 800	損耗激しく 100 回で試験中止
	SOH 13	損耗激しく 150 回で試験中止
	SOH 22	- 537.0
本発明合金	A	+ 8.2
	B	+ 7.9
	C	+ 1.3
	D	+ 6.8
	E	+ 6.3
	F	- 2.6
	G	- 5.4
	H	+ 7.4
	I	+ 6.1
	J	+ 6.5
	K	+ 7.2
	L	+ 5.3

実施例 3

実施例2と同様にして本発明合金と比較材について、厚さ2mm、縦30mm、横30mmの試験片を採取し、これら各試験片を900℃の無水 Na_2CO_3 熔融

塩中に100hr浸した後、NaOH 18%と $KMnO_4$ 3%とを水に溶解した水溶液に浸して表面の酸化層を除去し、重量変化を測定し、これを第4表に示した。これらの結果が示すように比較材はいずれも著しい高温腐食を示したが、本発明合金は、比較材でもっとも重量減の少なかったSUH310のほぼ10分の1以下の重量減しか示さず、いずれも Na_2CO_3 による高温腐食に対してすぐれた抵抗性を示した。

第 4 表

試料名		重量変化 (mg/cm ²)
比較材	SUH310	-54
	インコイ800	-153
	SOH 13	-77
	SCH 22	-63
本発明合金	A	-2.4
	B	-1.3
	C	-5.7
	D	-3.2
	E	-1.5
	F	-5.0
	I	-1.1
	J	-2.4
	K	-4.8

手 続 補 正 書

昭和56年6月19日

以上述べたごとく本発明合金は高温においてすぐれた耐酸化性、耐アルカリ溶融塩腐食性および耐熱性を示す鋳造合金である。

特許出願人 新日本製鉄株式会社
新報国製鉄株式会社

代理人 弁理士 井上雅生

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年 特許 願 第113730号

2. 発明の名称 表面に Al_2O_3 皮膜を生成するオーステナイト系耐酸化耐熱鋳造合金

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

氏 名 (名称) (665) 新日本製鉄株式会社

代表者 斎藤 英四郎

(ほか1名)

4. 代 理 人

住 所 神奈川県三浦郡葉山町長柄1601番地63

氏 名 (8477) 弁理士 井上雅生

電話 0468(25) 7736

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第4～5行目の「本発明者は、…耐熱鋳造合金を得」を「本発明者は、鑄造性にすぐれ且つ耐酸化性、耐高温腐食性にすぐれた新しい耐熱鋳造合金を得」と補正する。
- (2) 同第10頁第14行目の「レンガ受金物など高温反応装置」を「レンガ受金物など、高温反応装置」と補正する。
- (3) 同第14頁第11行目の「4000サイクル」を「400サイクル」と補正する。

以上